

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10070099 A**

(43) Date of publication of application: **10 . 03 . 98**

(51) Int. Cl. **H01L 21/304**
H01L 21/304

(21) Application number: **08244183**

(71) Applicant: **NAOETSU DENSHI KOGYO KK**

(22) Date of filing: **27 . 08 . 96**

(72) Inventor: **KOSUGI AKIRA**

(54) **METHOD OF CLEANING SANDBLASTED SEMICONDUCTOR WAFER, AND SEMICONDUCTOR WAFER CLEANED BY THE METHOD**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high purity semiconductor wafer, and provide a semiconductor wafer wherein a sufficient gettering effect by sandblast is exhibited in a device process, by providing a cleaning method which can surely eliminate the contamination due to sandblast, in the cleaning after sandblast of a semiconductor wafer.

SOLUTION: In the cleaning method of a sandblasted semiconductor wafer, a semiconductor wafer is sandblasted and then cleaned for 3-20 minutes by using hydrofluoric acid of 1.5-20 wt.% and setting the liquid temperature higher than or equal to 50°C and at most a boiling point. By cleaning a semiconductor wafer, in particular, a silicon single crystal wafer which is sandblasted by the above-mentioned method, a high purity semiconductor wafer which has an excellent gettering capability can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-70099

(43)公開日 平成10年(1998)3月10日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01L 21/304	341		H01L 21/304	341M
	301			301S

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平8-244183

(22)出願日 平成8年(1996)8月27日

(71)出願人 000214928

直江津電子工業株式会社

新潟県中頸城郡頸城村大字城野腰新田596

番地-2

(72)発明者 小杉 明

新潟県中頸城郡頸城村大字城野腰新田596

番地2 直江津電子工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 好宮 幹夫

(54)【発明の名称】 サンドブラストを施した半導体ウエーハの洗浄方法およびこの方法で洗浄した半導体ウエーハ

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 半導体ウエーハのサンドブラスト後の洗浄において、サンドブラストでの汚染を確実に除去することができる洗浄方法を提供することによって、高純度の半導体ウエーハを得るとともに、デバイス工程でサンドブラストによる十分なゲッタリング効果が発揮される半導体ウエーハを提供する。

【解決手段】 サンドブラストを施した半導体ウエーハの洗浄方法において、半導体ウエーハにサンドブラストを施した後、該半導体ウエーハを1.5~20wt%のフッ酸を用いて、液温を50℃以上沸点以下として、3~20分洗浄する、ことを特徴とするサンドブラストを施した半導体ウエーハの洗浄方法。そして、このような方法によりサンドブラストを施した半導体ウエーハ、特にシリコン単結晶ウエーハを洗浄することによって、高純度でゲッタリング能力の高い半導体ウエーハを得る。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 サンドブラストを施した半導体ウエーハの洗浄方法において、半導体ウエーハにサンドブラストを施した後、該半導体ウエーハをフッ酸を用いて、液温を50℃以上沸点以下として洗浄する、ことを特徴とするサンドブラストを施した半導体ウエーハの洗浄方法。

【請求項2】 サンドブラストを施した半導体ウエーハの洗浄方法において、半導体ウエーハにサンドブラストを施した後、該半導体ウエーハを1.5～20wt%のフッ酸を用いて、液温を50℃以上沸点以下として洗浄する、ことを特徴とするサンドブラストを施した半導体ウエーハの洗浄方法。

【請求項3】 サンドブラストを施した半導体ウエーハの洗浄方法において、半導体ウエーハにサンドブラストを施した後、該半導体ウエーハを1.5～20wt%のフッ酸を用いて、液温を50℃以上沸点以下として、3～20分洗浄する、ことを特徴とするサンドブラストを施した半導体ウエーハの洗浄方法。

【請求項4】 前記半導体ウエーハに施すサンドブラストを石英粒子で行う、ことを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか一項に記載したサンドブラストを施した半導体ウエーハの洗浄方法。

【請求項5】 前記半導体ウエーハが、半導体シリコン単結晶ウエーハである、ことを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか一項に記載したサンドブラストを施した半導体ウエーハの洗浄方法。

【請求項6】 請求項1ないし請求項5のいずれか一項の方法で洗浄された、ことを特徴とするサンドブラストを施した半導体ウエーハ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体ウエーハの製造工程、特に半導体シリコン鏡面ウエーハ製造工程における、ウエーハ裏面に歪み層を形成するサンドブラスト加工後のウエーハの洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、一般に半導体ウエーハの製造方法は、図2に工程の流れ図を示すように、単結晶引上装置によって引き上げられた単結晶棒をスライスして薄円板状のウエーハを得るスライス工程Aと、該スライス工程Aで得られたウエーハの割れや欠けを防ぐためにその外周エッジ部を面取りする面取り工程Bと、面取りされたウエーハをラッピングしてこれを平坦化するラッピング工程Cと、面取りおよびラッピングされたウエーハ表面に残留する加工歪を除去するエッチング工程Dと、エッチングされたウエーハ(CW)に必要な応じ行われるCWアニール工程Eと、このウエーハの片面を一次鏡面研磨する片面一次鏡面研磨工程Fと、一次鏡面研磨されたウエーハの該片面を仕上げ鏡面研磨する片面仕上げ鏡面研磨工程Gと、片面仕上げ鏡面研磨されたウエーハを洗浄

してこれに付着した研磨材や異物を除去する洗浄工程H、から成る。

【0003】ところで、近年半導体デバイスがより高集積化・高精度化されるのに伴い、半導体基板材料となるウエーハに対する品質要求もますます厳しくなりつつあり、その要求品質として、更なる高純度化を図るとともに、半導体デバイスの製造工程におけるウエーハの素子形成面上の汚染物質に起因する結晶欠陥の発生や電気特性の劣化を抑制することが要求されている。

【0004】このような汚染物質起因の結晶欠陥の発生や電気特性の劣化を抑制する手段として、素子形成工程で重金属を主とする汚染不純物を、素子形成領域外に形成した歪み場に集め、素子領域を清浄化する、いわゆるゲッタリング法が知られている。このゲッタリング法としては、前記歪み場の形成を半導体ウエーハ自体が有する結晶欠陥や不純物等を利用するイントリンシックゲッタリング法(Intrinsic Gettering:IG法)と半導体ウエーハに機械加工やCVD膜コート等を施すことによるエクストリンシックゲッタリング法(Extrinsic Gettering:EG法)とに大別される。

【0005】このEG法に分類される方法は、主として半導体ウエーハの素子形成面とは反対側面(裏面)に歪みを付与するものであり、その一方法としてサンドブラスト法(SB法)がある。このサンドブラスト法は、粒径数10μmの石英粒子やアルミナ粒子を半導体ウエーハの裏面に吹きつけ、その機械的損傷により導入される歪みを、不純物や格子欠陥のゲッターサイトとして利用するものである。そして、このサンドブラスト法には、粒子を空気等の気体で噴流させて半導体ウエーハに衝突させるドライ法(DSB法)と、粒子を水等の液体で噴流させて半導体ウエーハに衝突させるウェット法(WSB法)とがある。

【0006】このサンドブラストを半導体ウエーハに施す場合には、前記半導体ウエーハの製造工程における、面取りおよびラッピングされたウエーハ表面に残留する加工歪を除去するエッチング工程Dと、エッチングされたウエーハの片面を一次鏡面研磨する片面一次鏡面研磨工程Fとの間で行われるのが一般である。

【0007】そして、このようなサンドブラストを半導体ウエーハに施した場合には、次工程である鏡面研磨工程に送る前に、サンドブラストで生じた粒子や半導体片等の異物、汚染を除去する洗浄を行う必要がある。従来このようなサンドブラスト後の半導体ウエーハの洗浄方法としては、1.5～50wt%のフッ酸を用いて、室温下で、3～20分の洗浄が行われていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところが、このような従来のサンドブラスト後の洗浄方法では、サンドブラストで生じた汚染を十分に除去することができず、上記近

(3)

年のデバイスで要求されている高純度のレベルに追従できなくなっている。特に、現状サンドブラストを行った場合に、サンドブラストの粒子がウエーハに食い込んでしまい、洗浄を行っても完全には粒子が除去されずに残留し、粒子材料による汚染の他この粒子に含有される金属等の不純物によっても汚染され、本来のサンドブラストによるゲッターリング効果が十分に得られないという問題が生じている。

【0009】本発明はこのような問題に鑑みなされたもので、本発明の解決しようとする課題は、半導体ウエーハのサンドブラスト後の洗浄において、サンドブラストでの汚染を確実に除去することができる洗浄方法を提供することによって、高純度の半導体ウエーハを得るとともに、デバイス工程でサンドブラストによる十分なゲッターリング効果が発揮される半導体ウエーハを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の請求項1に記載した発明は、サンドブラストを施した半導体ウエーハの洗浄方法において、半導体ウエーハにサンドブラストを施した後、該半導体ウエーハをフッ酸を用いて、液温を50℃以上沸点以下として洗浄することを特徴とする。このように、従来サンドブラストを施した後の洗浄は、フッ酸を用いて、室温（約15～25℃）で行われていたものを、液温を50℃以上沸点以下に上げることによって、サンドブラストで生じる重金属等の汚染を溶解・洗浄する能力が格段に向上するために、確実に汚染を除去することができる。

【0011】そしてこの場合、フッ酸の濃度としては、1.5～20wt%とするのが望ましい（請求項2）。1.5wt%未満だと、洗浄能力が低いために、長時間の洗浄が必要となり、作業効率、生産性が悪くなるし、20wt%を越える濃フッ酸としても、液温を50℃以上に上げているため、HFが揮発し易い上に、HFとF⁻が結合して、実効のF⁻濃度が低下し、それ以上の洗浄能力の向上が望めないからである。

【0012】また、洗浄時間としては、3～20分行うのが望ましい（請求項3）。これは従来と同様、3分では汚染の除去が不十分となる場合があるし、20分も行えば十分だからである。

【0013】次に、本発明の請求項4に記載した発明は、請求項1ないし請求項3のいずれか一項に記載したサンドブラストを施した半導体ウエーハの洗浄方法であって、前記半導体ウエーハに施すサンドブラストを石英粒子で行うことを特徴とする。このように、本発明の洗浄方法は、アルミ汚染のないサンドブラストを石英粒子で行った場合に、ウエーハに食い込んだ石英粒子が高温のフッ酸によって完全に溶解除去されるために、一層半導体ウエーハを高純度でゲッターリング能力の高いものとすることができるので、特に有効である。

【0014】このように本発明のサンドブラスト後の洗浄方法は、今後のデバイスの高集積化による、さらなる高純度化が要求されるとともに、デバイス工程における十分なゲッターリング効果が要求される、半導体シリコン単結晶ウエーハのサンドブラスト後の洗浄方法として特に有用である（請求項5）。

【0015】そして、このような請求項1ないし請求項5のいずれか一項の方法で、サンドブラストを施した半導体ウエーハを洗浄すれば、サンドブラストで生じた汚染を確実に除去することができるので、得られる半導体ウエーハは、高純度となるとともに、ゲッターリング能力も十分なものとなる（請求項6）。

【0016】以下、本発明につき半導体ウエーハとしてシリコン単結晶ウエーハである場合を例として更に詳細に説明する。まず、サンドブラスト後のシリコンウエーハに、従来の室温フッ酸洗浄を行った場合の、ウエーハの表面（デバイス作製側面）におけるCu汚染状況について調査した。

【0017】まず、用いたウエーハは、CZ法で製造した直径8インチ、P型、方位<100>の単結晶シリコンで、これにウェット法により石英粒子でサンドブラストを施した。各ウエーハは、同一インゴットから切り出したもので、裏面のサンドブラスト以外は全く同じ加工としたものである。

【0018】Cu濃度の測定は、図3に示したような工程により行った。すなわち、サンドブラスト後のフッ酸洗浄したウエーハを、アンモニア+過酸化水素水溶液で洗浄した後、再び1.5wt%のフッ酸で洗浄し、ウエーハを乾燥させる。このウエーハに650℃/20分の低温熱処理を施した後、ウエーハの表面を気相分解・原子吸光法（VPD・AAS法：Vapor Phase Decomposition-Atomic Absorption Spectroscopy）で分析した。

【0019】調査結果を図4に示したが、このグラフはサンドブラスト量（酸化誘起積層欠陥密度：OSF密度）とウエーハ上のCu濃度との関係を示したものである。ここで、サンドブラスト量（サンドブラストの強さ）は、ウエーハ表面のダメージの大きさに比例し、またこのダメージの大きさはOSF密度にほぼ比例する。したがって、図4において、サンドブラスト量としてOSF密度を用いるのは一般に行われていることで、熱酸化（条件：1200℃×100min 水蒸気を含んだ酸素雰囲気）によりサンドブラスト面に発生する積層欠陥密度でサンドブラストの強度を調べるものである。

【0020】図4を見ると明らかなように、従来の室温フッ酸洗浄ではサンドブラスト量が増加するとウエーハ上のCuレベルが比例して悪化することがわかる。このことから、従来のサンドブラスト後の室温フッ酸洗浄では、半導体ウエーハの洗浄が十分でなく、サンドブラス

(4)

ト工程で発生した汚染を完全には除去できていないことがわかる。特に、サンドブラストの強度を上げると、それに比例してウエーハの汚染が増加することから、石英粒子がウエーハに食い込んでしまい、従来洗浄では完全には石英粒子が除去されずに残留し、その結果として石英粒子に含まれるCuをはじめとする重金属不純物によって、ウエーハが汚染されているものと推察される。

【0021】そこで、本発明者らは、サンドブラスト後の洗浄を強化して、サンドブラスト工程におけるウエーハの汚染を完全に除去したうえで、次工程たる鏡面研磨工程に送ることとし、これにはサンドブラスト後のフッ酸洗浄時の液温を、50℃以上の高温とすることが有効であることを見だし、本発明を完成させたものである。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。図1は、本発明に係る洗浄方法を含む概略の工程流れ図の一例を示したものである。

【0023】図1にある通り、本発明の洗浄方法はサンドブラスト後の半導体ウエーハの洗浄方法であり、前述のとおりサンドブラストは、図2のような通常の半導体ウエーハの製造工程における、ウエーハ表面に残留する加工歪を除去するエッチング工程Dと、エッチングされたウエーハの片面を一次鏡面研磨する片面一次鏡面研磨工程Fとの間で行われるのが一般であるところから、本発明の洗浄方法もここで行われる。

【0024】すなわち、エッチング工程Dの後、半導体ウエーハを洗浄・乾燥した後、サンドブラストを施す。そして、本発明にかかる高温フッ酸洗浄を行い、その後CWアニールした後、片面一次鏡面研磨工程Fへ半導体ウエーハを送る。なお、このようにCWアニールをする場合には、本発明にかかる高温フッ酸洗浄後に行うか、サンドブラスト工程の直前でしておくのが望ましい。

【0025】ここで、本発明にかかる高温フッ酸洗浄は、液温を50℃以上沸点以下として行われ、好ましくは50～100℃、さらに好ましくは50～80℃で行うのが良い。従来の室温（約15～25℃）フッ酸洗浄に比し、洗浄能力を格段に向上させ、ウエーハの重金属汚染を例えば半分程度以下とするためには、50℃以上とする必要があるからである。フッ酸の沸点は、その濃度によって相違するが、最高沸点は約120℃である。そこで、フッ酸の沸騰を防ぐと共に、HFの揮発をできるだけ防止するべく、液温は100℃以下、あるいは80℃以下とするのが望ましく、また実際問題洗浄能力もそれで十分である。

【0026】また、フッ酸の濃度としては、1.5～20wt%とすればよい。1.5wt%未満だと、例えば高温としても濃度が低過ぎるために洗浄能力が低く、汚染

を完全に除去するためには、長時間の洗浄が必要となり、ウエーハの生産性、作業効率が悪化するからである。また、20wt%を越える濃フッ酸としても、液温を50℃以上に上げているため、洗浄能力としては十分であるし、その上HFが揮発し易くなるとともに、HFとF⁻が結合して、実効のF⁻濃度が低下し、それ以上の洗浄能力の向上が望めないからである。さらに、濃フッ酸を高温とするのは、作業上危険を伴うこともある。

【0027】また、本発明の洗浄時間としては、3～20分行えば良い。これは従来と同様、例えば高温としても3分では汚染の除去、あるいは異物の除去が不十分となる場合があるし、高温洗浄であるので20分も行えば十分だからである。

【0028】そして、本発明のサンドブラスト後の半導体ウエーハの洗浄方法は、半導体ウエーハに施すサンドブラストを石英粒子で行った場合に特に有効である。これは本発明の方法は、サンドブラストをアルミナ粒子で行った場合にも適用可能であることは言うまでもないのであるが、アルミナ粒子でサンドブラストを行うとウエーハが必然的にアルミ汚染されてしまう。したがって、アルミナ粒子によるサンドブラストでは高純度のウエーハを得がたく、サンドブラストは、シリコンに対し不純物となりにくい石英粒子とするのが望ましい。そして、サンドブラストを石英粒子で行えば、例えば石英粒子がウエーハに食い込んで、石英粒子は高温のフッ酸によって完全に溶解され、確実に除去される。結果として、一層高純度の半導体シリコンウエーハとすることができるとともに、このものはゲッターリング能力の高いウエーハとなるのである。

【0029】尚、本発明の高温フッ酸洗浄を多数の半導体ウエーハに連続的に施す場合には、洗浄能力を均一に維持するため、液温およびフッ酸の濃度を一定に保つ必要がある。これには、フッ酸洗浄槽を恒温槽とするとともに、フッ酸の濃度をモニターし、逐次新しいフッ酸を補給する等すれば、簡単に維持、管理することができる。

【0030】

【実施例】以下、本発明の実施例、比較例をあげる。

（実施例、比較例）サンドブラスト後のシリコンウエーハに、従来の室温フッ酸洗浄を行った場合およびフッ酸の温度を上昇させて洗浄を行った場合とで、ウエーハの表面（デバイス作製側面）におけるCu汚染状況について調査した。

【0031】用いたウエーハは、CZ法で製造した直径8インチ、P型、方位<100>の単結晶シリコンインゴットからウエーハを切り出し、これに面取り、ラッピング、エッチングの各工程を経た後、このウエーハの裏面にウェット法により石英粒子でサンドブラストを施した。各ウエーハは、同一インゴットから切り出したもので、裏面のサンドブラスト以外は全く同じ加工としたも

(5)

のである。

【0032】これらのウエーハの中から、各々2枚を従来の洗浄方法（条件：1.5wt%フッ酸で16℃、時間20分）及びフッ酸の温度を変化（条件：5wt%フッ酸で16℃、40℃、60℃、80℃、時間各20分）させた洗浄を行った。

【0033】こうしてできた各ウエーハの表面Cu濃度の測定を、前述の図3に示した工程により行った。すなわち、サンドブラスト後種々の温度でフッ酸洗浄したウエーハを、アンモニア+過酸化水素水溶液で洗浄した後、再び1.5wt%のフッ酸で洗浄し、ウエーハを乾燥させる。このウエーハに650℃/20分の低温熱処理を施した後、ウエーハの表面を前記気相分解・原子吸光法（VPD・AAS法）で分析した。その結果を図5に、フッ酸の液温に対するウエーハ上のCu濃度をプロットしたグラフとして示した。

【0034】図5を見ると明らかなように、フッ酸の液温を上昇させるにつれて、ウエーハ上のCu濃度レベルが低下して行くことがわかる。特に、従来の室温フッ酸洗浄では、ウエーハ表面のCu濃度は、 $16 \sim 25 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$ 程度であるのに対し、フッ酸の液温を50℃以上にした場合には、およそ $6 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$ 以下となり、半分以下の汚染レベルに低減されることがわかる。

【0035】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0036】例えば、上記実施形態においては、洗浄するウエーハにつき半導体シリコンの場合を例に挙げて説明したが、本発明はこれには限定されず、他の半導体材料、特にGaAs、GaP、InP等の化合物半導体単結晶ウエーハにサンドブラストを施す場合であっても、

本発明の洗浄方法が適用可能であることは言うまでもない。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のサンドブラストを施した半導体ウエーハの洗浄方法では、サンドブラスト後のフッ酸洗浄時の液温を、50℃以上の高温とすることによって、洗浄能力を強化したので、サンドブラストで生じた汚染を確実に除去することができる。そして、その上でウエーハは次工程たる鏡面研磨工程に送られるので、製造される半導体ウエーハは、近年のデバイスで要求されている純度レベルを十分に満足する、高純度の半導体ウエーハとすることができるとともに、デバイス工程でサンドブラストによる十分なゲッタリング効果が発揮される半導体ウエーハが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る洗浄方法を含む概略工程を示した流れ図の一例である。

【図2】従来の半導体ウエーハ製造工程を示した流れ図である。

【図3】ウエーハ上のCu濃度の測定工程を示した流れ図である。

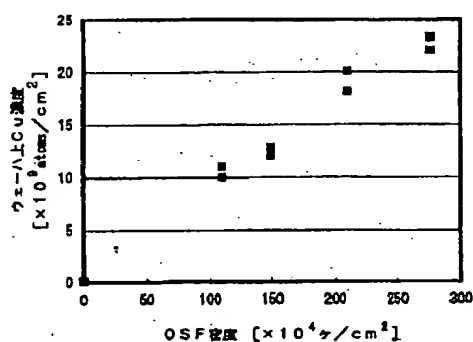
【図4】サンドブラスト後のシリコンウエーハに、従来の室温フッ酸洗浄を行った場合のウエーハの表面におけるCu汚染状況の調査結果である。

【図5】実施例、比較例の結果を、フッ酸の液温に対するウエーハ上のCu濃度をプロットしたグラフとして示した図である。

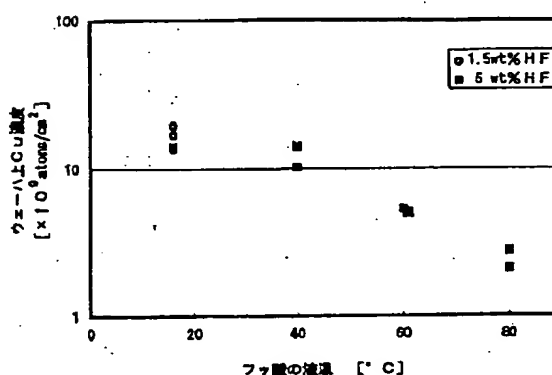
【符号の説明】

A…スライス工程、
B…面取り工程、
C…ラッピング工程、
D…エッチング工程、
E…CWアニール工程、
F…片面一次鏡面研磨工程、
G…片面仕上げ鏡面研磨工程、
H…洗浄工程。

【図4】

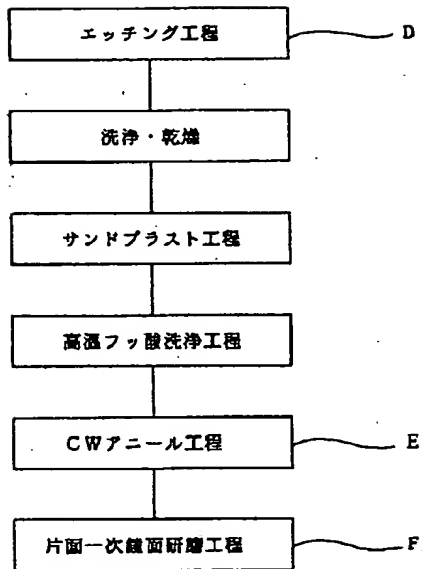


【図5】

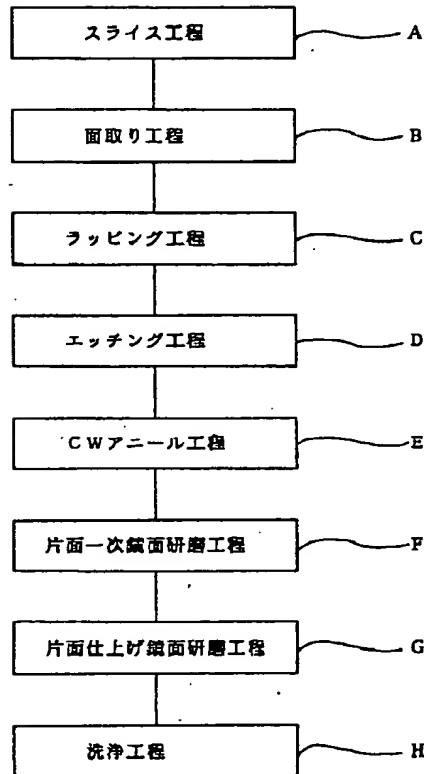


(6)

【図1】



【図2】



【図3】

